

DOCKET NO.: 274373US2PCT

10/540570
JC17 Rec'd PCT/PTO 24 JUN 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yohei TAKAHASHI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/17033

INTERNATIONAL FILING DATE: December 26, 2003

FOR: ELECTRICAL DEIONIZATION APPARATUS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2002-381262

DAY/MONTH/YEAR
27 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/17033. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak
Attorney of Record
Registration No. 24,913
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 24 JUN 2005

PCT/JP03/17033

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-381262
[ST. 10/C]: [JP2002-381262]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社荏原製作所

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

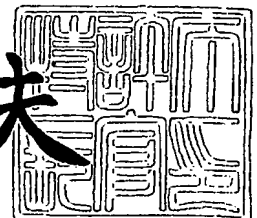
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3006448

【書類名】 特許願
【整理番号】 022481
【提出日】 平成14年12月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01D

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 高橋 洋平

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内

【氏名】 中西 収

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2
0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100075236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100092015

【弁理士】

【氏名又は名称】 桜井 周矩

【選任した代理人】

【識別番号】 100092886

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 清

【選任した代理人】

【識別番号】 100102727

【弁理士】

【氏名又は名称】 細川 伸哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100112634

【弁理士】

【氏名又は名称】 松山 美奈子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114904

【弁理士】

【氏名又は名称】 小磯 貴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201070

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気式脱塩装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陰極と陽極の間に、複数のイオン交換膜で仕切られた脱塩室及び濃縮室を有する電気式脱塩装置であって、脱塩室内に、アニオン交換繊維材料の層及びカチオン交換繊維材料の層の少なくとも一方が、被処理水の流通方向に交差して積層配置されていることを特徴とする電気式脱塩装置。

【請求項 2】 脱塩室内に積層配置されているアニオン交換繊維材料と、脱塩室を画定するアニオン交換膜とが接触するように配置され、及び／又は、脱塩室内に積層配置されているカチオン交換繊維材料と、脱塩室を画定するカチオン交換膜とが接触するように配置されている請求項 1 に記載の電気式脱塩装置。

【請求項 3】 脱塩室内に積層配置されているアニオン交換繊維材料、及び脱塩室内に積層配置されているカチオン交換繊維材料の一方若しくは両方が、脱塩室を画定するアニオン交換膜及びカチオン交換膜両方に接触するように配置されている請求項 1 に記載の電気式脱塩装置。

【請求項 4】 脱塩室内において、アニオン交換膜の表面に沿ってアニオン交換繊維材料が配置され、及び／又は、カチオン交換膜の表面に沿ってカチオン交換繊維材料が配置されている請求項 1 に記載の電気式脱塩装置。

【請求項 5】 脱塩室内において、アニオン交換繊維材料の層及びカチオン交換繊維材料の層が、被処理水の流通方向に交差して交互に積層して複数層配置されている請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電気式脱塩装置。

【請求項 6】 アニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料は、織布又は不織布材料である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電気式脱塩装置。

【請求項 7】 アニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料層の少なくとも一方は、放射線グラフト重合法を利用して基材にイオン交換基を導入したものである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の電気式脱塩装置。

【請求項 8】 陰極と陽極の間に、複数のイオン交換膜で仕切られた脱塩室及び濃縮室を有する電気式脱塩装置であって、脱塩室内に、イオン交換機能が付与された通水性多孔性材料層が、被処理水の流通方向に交差して積層配置されて

いることを特徴とする電気式脱塩装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、いわゆる電気式脱塩装置に関する改良に関し、従来の電気式脱塩装置の性能を大きく上回る性能を持った電気式脱塩装置を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

電気式脱塩装置とは、陰極と陽極の電極間にカチオン交換膜及びアニオン交換膜を配列することによって濃縮室及び脱塩室を形成し、電位勾配を駆動源として、脱塩室内において被処理水中のイオンをイオン交換膜を通して濃縮室へ移動・分離させることによって、イオン成分を除去するものである。

【0003】

図1に、従来の典型的な電気式脱塩装置の概念図を示す。図1に示す電気式脱塩装置は、陰極（－）と陽極（＋）の間に、アニオン交換膜A、カチオン交換膜Cが交互に配列されて、脱塩室及び濃縮室が形成されている。アニオン交換膜とカチオン交換膜との交互配列を更に繰り返すことにより、複数の脱塩室及び濃縮室が交互に形成される。必要に応じて、脱塩室や濃縮室にはイオン交換体が充填され、これにより各室内でのイオンの移動が促進される。また、両端の陽極および陰極に接する区画は一般に陽極室および陰極室と称され、直流電流により印加される電流の電子を授受する機能を果たす。

【0004】

このような電気式脱塩装置の運転においては、陽極及び陰極に電圧を印加すると共に、脱塩室、濃縮室及び極室に通水を行う。脱塩室には、イオンを処理対象の被処理水が供給され、濃縮室及び極室には、それぞれ適当な水質の水が通水される。図1では、脱塩室、濃縮室、極室の全てにRO処理水を供給する例を示している。このように脱塩室及び濃縮室に通水を行うと、脱塩室において、被処理水中のカチオン及びアニオンはそれぞれ陰極側及び陽極側に引かれるが、アニオン交換膜及びカチオン交換膜はそれぞれアニオン又はカチオンのみを選択的に透

過するため、被処理水中のカチオン (Ca^{2+} , Na^{+} , Mg^{2+} , H^{+} など) は、カチオン交換膜Cを通して陰極側濃縮室へ、またアニオン (Cl^{-} , SO_4^{2-} , HSiO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , OH^{-} など) は、アニオン交換膜Aを通して陽極側の濃縮室へ移動する。一方、陰極側濃縮室から脱塩室へのアニオンの移動および陽極側濃縮室から脱塩室へのカチオンの移動はイオン交換膜の異符号イオン遮断性のために阻止される。この結果、脱塩室からはイオン濃度の低められた脱塩水が得られ、濃縮室からはイオン濃度の高められた濃縮水が得られる。

【0005】

このような電気式脱塩装置によれば、被処理水として例えばRO (逆浸透膜) 処理水相当の不純物の少ない水を用いることで、脱塩水として、さらに純度の高い純水が得られる。最近では、例えば半導体製造用超純水など、より高度な超純水が要求されるようになった。そこで、最近の電気式脱塩装置においては、脱塩室及び／又は濃縮室及び／又は極室に、イオン交換体としてカチオン交換樹脂ビーズとアニオン交換樹脂ビーズを混合して充填することにより、これらの室内におけるイオンの移動を促進させるという方法が知られている。さらに、イオン交換体として、脱塩室内において、カチオン交換膜側にカチオン交換繊維材料 (不織布など)、アニオン交換膜側にアニオン交換繊維材料を、それぞれ向かい合わせて配置したり、これらイオン交換繊維材料の間にスペーサもしくはイオン伝導性を付与したイオン伝導スペーサを充填するという方法も提案されている (例えば、特許文献1、2)。

【0006】

【特許文献1】

特開平5-64726号公報

【特許文献2】

国際公開W099/48820号パンフレット

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、イオン交換体を充填した脱塩室に被処理水を通水すると、被処理水中の除去対象塩とイオン交換体のイオン交換基とがイオン交換反応を起こし

て塩が除去される。例えば、除去対象塩として NaCl 、カチオン交換基としてスルホン酸基、アニオン交換基として第4級アンモニウム塩を用いた場合は、以下のように説明することができる。

【0008】

除去対象塩 (NaCl) が溶解した被処理水がカチオン交換体と接触すると、被処理水中のカチオン (Na^+) がカチオン交換基によってイオン交換され、固相 (カチオン交換体) に吸着されて除去される (式1)。

【0009】

【式1】

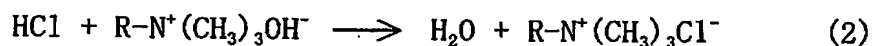


【0010】

カチオン交換体と接触してある程度のカチオンが除去された被処理水は、次にアニオン交換体と接触する。このとき、カチオン交換基によるイオン交換反応 (式1) によって生成した酸 (HCl) は、式2に示すように、完全に中和される。

【0011】

【式2】

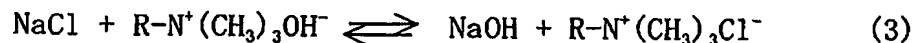


【0012】

一方、カチオン交換体と反応しなかった被処理水中の除去対象塩は、アニオン交換体と接触し、式3に示すようにアニオン交換基によってアニオン (Cl^-) がイオン交換され、固相 (アニオン交換体) に吸着されて除去される。

【0013】

【式3】

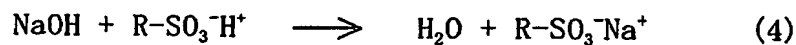


【0014】

次に、被処理水はカチオン交換体と接触し、アニオン交換基によるイオン交換反応 (式3) によって生成したアルカリ (NaOH) が、式4に示すように中和される。

【0015】

【式4】



【0016】

上記式1及び3は平衡反応であり、従って、被処理水中に含まれる除去対象塩は、アニオン交換体及びカチオン交換体への1回の接触では、完全にはイオン交換されて除去されず、被処理水中にある程度残留してしまう。従って、効率よくイオンを除去するためには、上記式1～式4の反応を繰り返す行うことが必要であり、そのためには、被処理水をカチオン交換体およびアニオン交換体に交互にできるだけ多くの回数接触させ、式1～式4の反応により、除去対象塩を固相に移動させることが重要である。

【0017】

上記のように被処理水中の除去対象イオンがイオン交換反応および中和反応を起こすためには、除去対象イオンが官能基の近傍まで移動し、次にイオン交換反応を受けるという2段階の過程が必要である。電気式脱塩装置においては、被処理水は脱塩室に連続的に供給され、短時間で脱塩室を通過する間にイオン交換反応および中和反応を起こす必要があるため、被処理水中の除去対象イオンが短時間でイオン交換体の官能基近傍に拡散して、官能基とイオンとの接触頻度が高く保持されることが望ましい。

【0018】

また、電気式脱塩装置においては、上式1～4のイオン交換反応および中和反応によって固相（イオン交換体）に吸着された除去対象イオンを、通電運転により脱塩室から濃縮室又は極室に移動させる必要がある。またその際には、イオン交換体に吸着された除去対象イオンが液相中に脱離することなく、固相（イオン交換体）上を連続して、脱塩室と濃縮室との間のイオン交換膜まで移動することが望ましい。すなわち、脱塩室において、カチオン交換膜およびアニオン交換膜間に、カチオン交換膜に接するカチオン交換体、および、アニオン交換膜に接するアニオン交換体が、それぞれ連続相を形成して充填されていることが望ましい。

。

【0019】

更に、上記のように室内にイオン交換体を充填した電気式脱塩装置においては、イオン交換体を充填した脱塩室及び／又は濃縮室内において、カチオン交換基とアニオン交換基とが接触する部位が存在する。特に脱塩室内のカチオン交換基とアニオン交換基とが接触する部位においては、急激な電位勾配下で水の解離（式5）：

【0020】

【式5】



【0021】

が起こり、この解離（水解）によって生成する H^+ イオンおよび OH^- イオンによって脱塩室内のイオン交換体が再生されることにより、高純度な純水を得ることを可能にしている。従って、効率の良い脱塩のためには、水解の発生場、即ちアニオン交換体とカチオン交換体との接触部位を多くすることが望ましい。更に、水解によって生成する H^+ イオンおよび OH^- イオンは、それぞれ隣接するカチオン交換体及びアニオン交換体のイオン交換基を次々に連続して再生していく。このような構造において、通電運転を続けるとカチオン交換体とアニオン交換体の接触部位で局所的に官能基の対イオンが不足することとなり、この不足した対イオンを補償すべく官能基近傍の水が解離し、カチオン交換基及びアニオン交換基に H^+ イオン及び OH^- イオンを連続的に供給できるようになる。また、水だけでなくアルコールなど非電解質においても、強力な電場により分極及び解離しアニオン及びカチオンとなることで官能基に吸着し、除去することが可能となると考えられる。従って、アニオン交換体とカチオン交換体との接触部位（水解場）が、特に脱塩室内において全体に亘って分散して数多く存在していることが望ましく、更に当該接触部位から、アニオン交換体及びカチオン交換体がそれぞれ連続相を形成して配置されていることが望ましい。

【0022】

更に、近年、純度のより高い純水が求められており、処理水に含まれるTOC（有機体炭素）成分の濃度が低いことが望まれる。電気式脱塩処理によって得ら

れる処理水中に含まれる T O C 成分は、内因性、即ち脱塩装置に充填されているイオン交換体からの溶出成分に由来するものと、外因性、即ち被処理水中に含まれる T O C に由来するものとがある。このうち、イオン交換体から溶出する T O C 成分は、イオン交換体の合成時にイオン交換体に付着した未反応モノマーや或いは架橋されていない高分子電解質であることが多い。これらは、通水洗浄により徐々に液相に溶出してくるが、できるだけ短時間で洗浄可能な構造のイオン交換体とすることが望ましい。また、イオン交換体合成プロセス中から架橋反応を排除して、未架橋の高分子電解質がイオン交換体に混入することを防ぐことが望まれる。一方、被処理水中に含まれる T O C 成分については、カチオン交換基とアニオン交換基との間での水の解離反応と同様に強力な電位勾配下でイオン化させることによって除去可能である。従って、カチオン交換体とアニオン交換体の接触部位に、T O C 成分を含んだ被処理水を均一に流通させることができることが望ましい。

【0023】

また、得られる処理水（純水）としては、更に、シリカ成分、炭酸などの弱電解質の濃度が低いことが望まれる。これらについても、カチオン交換基とアニオン交換基との間での水の解離反応と同様に強力な電位勾配下で弱電解質をイオン化させることが有効である。従って、この場合も同様に、カチオン交換体とアニオン交換体との接触部位に弱電解質を含んだ被処理水を均一に流通させることができることが望ましい。

【0024】

以上に、電気式脱塩装置に要求される機能を列挙したが、従来の構成の電気式脱塩装置においては、これらの要求を全て満足するものは得られていなかった。

例えば、従来の電気式脱塩装置では、アニオン交換樹脂ビーズおよびカチオン交換樹脂ビーズを脱塩室に混合充填したものが多かった。この場合、樹脂の充填状態はランダムであり、また、室内での水の流れもランダムであるため、微視的に見ると被処理水とイオン交換体との接触は、必ずしもアニオン交換体及びカチオン交換体に交互に接触するというものではなかった。また、充填するイオン交換樹脂ビーズの粒径は、圧力損失を小さくするために一般的に $500\mu\text{m}$ 程度の

ものを用いるのが通常であるが、イオン交換樹脂ビーズの官能基の大部分は、ビーズ内部のマクロポアおよびミクロポア内に存在するため、除去対象イオンが官能基近傍まで拡散されにくく、除去対象イオンと官能基との接触頻度はあまり高くない。また、カチオン交換体及びアニオン交換体がランダムに充填されているので、カチオン交換体及びアニオン交換体がそれぞれ連続相を形成しにくく、除去対象イオンが脱塩室から濃縮室へ固相中を連続して移動することが難しく、T O C 成分の除去性能および弱電解質除去性能も低い。更にイオン交換樹脂ビーズはT O C 成分の溶出が多く、特にマクロポアおよびミクロポア内から溶出するT O C 成分は、樹脂ビーズを長時間通水洗浄しても完全に除去することが難しいという問題点があった。

【0025】

また、従来の電気式脱塩装置においては、イオン交換樹脂ビーズを層状に充填したものも提案されている。このような形態のものとしては、脱塩室内にアニオン交換樹脂ビーズとカチオン交換樹脂ビーズとを、必要に応じてプラスチックのメッシュスクリーンなどを介在させて交互に充填したもの、脱塩室を仕切りで分割し、分割した区画に、アニオン交換樹脂ビーズ単床およびカチオン交換樹脂ビーズ単床を交互に形成したもの、イオン交換樹脂ビーズをバインダーで結合したブロックを形成し、アニオン交換樹脂ビーズのブロックとカチオン交換樹脂ビーズのブロックとを交互に充填したものなどがある。しかしながら、脱塩室内にアニオン交換樹脂ビーズとカチオン交換樹脂ビーズとを、交互に層を形成させながら整然と充填することは、極めて困難である。また、層間にメッシュスクリーンなどを介在させたり、或いは脱塩室を仕切りで分割して交互に層を形成する場合は、アニオン交換基とカチオン交換基とが接触する部位（水解発生場）が、イオン交換膜と室内に充填するイオン交換体との接触面に限られてしまい、水解発生場を脱塩室内に多数形成することができない。また、脱塩室を仕切りで分割する場合には、形成できる樹脂層の数は、室の組み立て易さや、装置の全体の大きさから、数段から数十段に限られてしまう。また、イオン交換樹脂ビーズを用いている以上、上述したように、除去対象イオンとイオン交換基との接触頻度はあまり高くない。更に、イオン交換樹脂ビーズをバインダーで結合する場合には、バ

インダーによって水の流路が制限されるため、除去対象イオンとイオン交換基との接触頻度が著しく低下する。また、T O C の溶出量についても、イオン交換樹脂ビーズを用いているので、上述したように高く、特に、バインダーを用いる場合には、バインダー自体が溶出成分となるため、処理水の T O C 濃度はより高くなる。更に、上述したように、アニオン交換基とカチオン交換基との接触部が、イオン交換膜と室内に充填するイオン交換体との接触面に限られてしまうので、被処理水の大部分はここを流れることがなく、T O C 成分および弱電解質のイオン化は難しく、従って除去性能も低い。

【 0 0 2 6 】

上記のようなイオン交換樹脂ビーズの使用に伴う各種の問題点を解消するために、織布、不織布などの繊維材料に放射線グラフト重合法などによってイオン交換基を導入したイオン交換繊維材料を、脱塩室への充填材料として用いることが提案されている（例えば、上述の特許文献 1）。イオン交換繊維材料は、イオン交換樹脂ビーズよりも比表面積が大きく、イオン交換樹脂ビーズのようにビーズ内部のミクロポア又はマクロポア内にイオン交換基が存在するというわけではないため、大多数のイオン交換基が繊維の表面上に配置されている。よって、被処理水中の除去対象イオンが容易にイオン交換基の近傍に流れにのって（対流により）輸送される。従って、イオン交換繊維材料を用いると、イオン樹脂ビーズを用いた場合と比べて、除去対象イオンとイオン交換基との接触頻度を格段に向上させることが可能になる。

【 0 0 2 7 】

しかし、織布、不織布などの繊維材料は、一般に通水性があまり高くないため、従来の薄型脱塩セルに繊維材料を充填したのでは、圧力損失があまりにも大きくて、十分な処理流量をえることができないと考えられていた。

【 0 0 2 8 】

そこで、脱塩室において、カチオン交換膜側に不織布などのカチオン交換繊維材料、アニオン交換膜側にアニオン交換繊維材料を、それぞれ向かい合わせて配置し、これらイオン交換繊維材料の間に、例えば斜交網状のスペーサ、もしくはそれにイオン伝導性を付与したイオン伝導スペーサを充填した電気式脱塩装置が

提案されている（例えば、上述の特許文献2）。このような構成の装置の場合には、被処理水は、斜交網状のスペーサ若しくはイオン伝導スペーサの中で乱流となり、カチオン交換繊維材料およびアニオン交換繊維材料に接する。従って、被処理水は、多少はカチオン交換繊維材料及びアニオン交換繊維材料に交互に接触することになるが、これでは十分に効率的に交互接触が行われているとは言えない。また、表面積が広く、利用可能なイオン交換基を多く有する繊維材料を用いてはいるものの、繊維材料とスペーサとの通水性の差のために被処理水の多くはスペーサ部を流れてしまい、不織布内部を貫いて流れることは極めて少ない。このため、除去対象イオンとイオン交換基との接触頻度は低い。

【0029】

本発明者らは、電気式脱塩装置に要求される機能を上記のように系統だてて考察した結果、脱塩性能およびTOC除去性能を高めるためには、被処理水をカチオン交換体及びアニオン交換体と多数段で交互に接触させること、被処理水中の除去対象イオンとイオン交換基との接触頻度を高めること、脱塩室において、アニオン交換膜とカチオン交換膜の間に、アニオン交換体及びカチオン交換体のそれぞれの連続相が形成されていること、カチオン交換基とアニオン交換基との接触部を脱塩室内全体に亘って多数形成すると共に、そこに被処理水を十分に流通させることが重要であることを想到した。そして、これらの条件を全て満たす電気式脱塩装置を提供すべく鋭意検討した結果、適切な材料の選定と充填方法の改良により、電気式脱塩装置の脱塩性能およびTOC除去性能を大幅に改善することに成功した。

【0030】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するための手段として、本発明は以下の各種態様により構成される。

【0031】

1. 陰極と陽極の間に、複数のイオン交換膜で仕切られた脱塩室及び濃縮室を有する電気式脱塩装置であって、脱塩室内に、アニオン交換繊維材料の層及びカチオン交換繊維材料の層の少なくとも一方が、被処理水の流通方向に交差して積

層配置されていることを特徴とする電気式脱塩装置。

【0032】

2. 脱塩室内に積層配置されているアニオン交換繊維材料と、脱塩室を画定するアニオン交換膜とが接触するように配置され、及び／又は、脱塩室内に積層配置されているカチオン交換繊維材料と、脱塩室を画定するカチオン交換膜とが接触するように配置されている上記第1項に記載の電気式脱塩装置。

【0033】

3. 脱塩室内に積層配置されているアニオン交換繊維材料、及び脱塩室内に積層配置されているカチオン交換繊維材料の一方若しくは両方が、脱塩室を画定するアニオン交換膜及びカチオン交換膜両方に接触するように配置されている上記第1項に記載の電気式脱塩装置。

【0034】

4. 脱塩室において、アニオン交換膜の表面に沿ってアニオン交換繊維材料が配置され、及び／又は、カチオン交換膜の表面に沿ってカチオン交換繊維材料が配置されている上記第1項に記載の電気式脱塩装置。

【0035】

5. 脱塩室内において、アニオン交換繊維材料の層及びカチオン交換繊維材料の層が、被処理水の流通方向に交差して交互に積層して複数層配置されている上記第1項～第4項いずれかに記載の電気式脱塩装置。

【0036】

6. アニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料は、織布又は不織布材料である上記第1項～第5項のいずれかに記載の電気式脱塩装置。

【0037】

7. アニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料層の少なくとも一方は、放射線グラフト重合法を利用して基材にイオン交換基を導入したものである上記第1項～第6項のいずれかに記載の電気式脱塩装置。

【0038】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の各種態様に係る電気式脱塩装置の構成例について具体的に説明

する。

【0039】

図2は、本発明の一態様に係る電気式脱塩装置の構成例を示す概念図である。陰極（－）と陽極（＋）の間にアニオン交換膜（A）とカチオン交換膜（C）が配置されて、濃縮室及び脱塩室が画定されている。陽極側のアニオン交換膜と陰極側のカチオン交換膜で画定された脱塩室には、カチオン交換機能を有する繊維材料（カチオン交換繊維材料という）とアニオン交換機能を有する繊維材料（アニオン交換繊維材料という）とが、被処理水の流通方向に対して交差して複数層積層されている。即ち、従来の電気式脱塩装置においては、脱塩室や濃縮室にイオン交換繊維材料やイオン伝導スペーサーなどのシート材料を充填する際には、図9に示すように、被処理水の流通方向に沿って、つまり各室を構成するイオン交換膜と平行に充填していたが、本発明に係る電気式脱塩装置においては、脱塩室において、イオン交換繊維材料を、被処理水の流通方向に交差して、即ち室を構成するイオン交換膜と交差する方向に充填する。図2に示されるように、カチオン交換繊維材料の層とアニオン交換繊維材料の層とが交互に積層されていることが好ましい。

【0040】

このような構成の電気式脱塩装置においては、アニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料を、被処理水の流通方向に交差して積層配置しているので、被処理水は全て繊維材料中を貫いて、一方の表面から他方の表面に通過して流れる。従って、利用可能なイオン交換基を多数有するイオン交換繊維材料の全体に、十分に被処理水を供給することができるので、これらのイオン交換基を有効に活用することができる。これにより、脱塩室の長さ（被処理水が流通する方向）あたりの利用可能なイオン交換基の数が大幅に増大するので、脱塩室の長さを従来のものと比べて短くすることができる。イオン交換繊維材料には、上述した圧力損失の問題があるが、このように本発明に係る電気式脱塩装置においては、脱塩室の被処理水の流通方向に沿った長さを従来のものよりも大幅に短くすることができるので、被処理水の圧力損失の増大は、実用上問題にならない。

【0041】

また、本発明によれば、脱塩室内でのアニオン交換体とカチオン交換体との接触部位、即ち水解の発生場が、被処理水流の断面全体に亘って形成されるので、水解発生場に被処理水を多く供給して、水解によるイオン交換体の再生や、T O Cやシリカなどの弱電解質の分解を促進させることができる。

【0042】

なお、本発明においては、アニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料の少なくとも一方が被処理水の流通方向に交差して配置されていればよい。例えば、アニオン交換繊維材料を被処理水の流通方向に交差して複数層配置すると共に、アニオン交換繊維材料の層の間にカチオン交換樹脂ビーズなどを充填することによっても、本発明の効果を奏することができ、このような形態も本発明に包含される。或いは、脱塩室内において、被処理水の流通方向に交差してアニオン交換繊維材料が複数層配置されると共にそのアニオン交換繊維材料の層の間にカチオン交換樹脂ビーズなどが充填されている部分と、被処理水の流通方向に交差してカチオン交換繊維材料が複数層配置されると共にそのカチオン交換繊維材料の層の間にアニオン交換樹脂ビーズなどが充填されている部分の両方が存在するように構成してもよい。

【0043】

本発明においては、脱塩室において、被処理水の流通方向に交差して積層配置されているアニオン交換繊維材料と、当該脱塩室を画定するアニオン交換膜、或いは、積層配置されているカチオン交換繊維材料と、当該脱塩室を画定するカチオン交換膜、の少なくとも一方が接触するようにされていることが好ましい。即ち、図2に示す構成において、脱塩室内に配置されているアニオン交換繊維材料とアニオン交換膜（A）とが接触するか、或いは脱塩室内に配置されているカチオン交換繊維材料とカチオン交換膜（C）とが接触するか、或いはこの両方が接触していることが好ましい。このような構成にすることにより、イオン交換繊維材料によってイオン交換によって吸着された被処理水中の除去対象イオンが、イオン交換繊維材料上を伝ってイオン交換膜まで移動し、イオン交換膜を通過して隣接する濃縮室に移動する。従って、イオン交換体に吸着された除去対象イオンが、液相中に脱離することなく、固相（イオン交換体）上を連続してイオン交換

膜まで移動することが可能になる。

【0044】

また、本発明においては、脱塩室内に配置されているアニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料の少なくとも一方が、アニオン交換膜及びカチオン交換膜の両方に接触するように配置されていることが好ましい。図2に示す形態では、アニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料の両方が、脱塩室を画定するアニオン交換膜及びカチオン交換膜の両方に接触している。このような構成にすると、例えば、アニオン交換繊維材料とカチオン交換膜（C）との接触点が、水解の発生場として機能する。この部分で水解によって発生したOH⁻イオンは、陽極に向かってアニオン交換繊維材料のアニオン交換基を次々に再生しながら移動する。従って、水解によって発生したOH⁻イオンが、脱塩室の端から端まで移動して再生を行うので、極めて効率的である。アニオン交換膜（A）とカチオン交換繊維材料との接触点において発生するH⁺イオンについても同様である。

【0045】

更に本発明においては、図3に示すように、脱塩室内において、アニオン交換膜の表面に沿ってアニオン交換繊維材料を配置し、及び／又は、カチオン交換膜の表面に沿ってカチオン交換繊維材料を配置することが好ましい。このようなイオン交換膜の表面に沿ってイオン交換繊維材料の層を配置しない場合、被処理水の流通方向に交差して積層配置されたイオン交換繊維材料と、被処理水の流通方向に沿って配置されているイオン交換膜との間の接触は、イオン交換繊維材料の端部で行われるため、接触が密にならず、このためイオン伝導性が低くなるという問題が生じる可能性があり、このような問題は運転電圧の上昇につながるおそれがある。しかしながら、図3に示す形態によれば、このような問題を解消することができる。

【0046】

また、本発明においては、脱塩室内において、被処理水の流通方向に交差して配置するアニオン交換繊維材料の層及びカチオン交換繊維材料の層は、交互に、且つできるだけ数多く配置することが好ましい。アニオン交換繊維材料の層とカチオン交換繊維材料の層とを交互に数多く配置すれば、上述した「被処理水をカ

チオン交換体及びアニオン交換体に交互にできるだけ多くの回数接触させる」という条件を満足することができ、イオン交換による被処理水からの除去対象イオンの除去をより完全に行うことができる。また、カチオン交換体の層とアニオン交換体の層とを交互に数多く積層すれば、アニオン交換体とカチオン交換体との接触する部位、即ち水解の発生場を脱塩室の全体に亘って数多く形成することができるので、イオン交換体の再生やT O C成分及びシリカなどの分解が極めて効率的に行われる。

【0047】

なお、本発明に係る電気式脱塩装置においては、濃縮室や電極室の構成は特に限定されないが、これら濃縮室及び／又は電極室にもイオン交換体を充填することが好ましい。濃縮室や電極室内に充填するイオン交換体としては、電気式脱塩装置において使用することが提案されている任意の材料を用いることができる。例えば、脱塩室に充填するものと同様のイオン交換機能を付与したイオン交換繊維材料などを電極室内に充填するイオン交換体として使用することができ、更に、特許文献2で開示されているイオン伝導性を付与した斜交網等の形態のイオン伝導スペーサーなどを、濃縮室や電極室内に充填するイオン交換体として使用することができる。また、濃縮室や電極室には、イオン伝導性を付与していない斜交網等の形態のスペーサーを充填することもできる。

【0048】

また、本発明に関する電気式脱塩装置の構造としては、次のような構造のものも含まれる。

- i) 脱塩室および濃縮室が複数交互に配置された電気式脱塩装置において、本発明の基本構造をもった脱塩室が設けられたもの。
- ii) 脱塩室内に、アニオン交換繊維材料の層及び／又はカチオン交換繊維材料の層が被処理水の流通方向に交差して積層配置されており、それらの層の間に、その他のイオン交換体によって構成された層が少なくとも一層挿入されたもの。
- iii) 脱塩室内に、アニオン交換繊維材料の層及び／又はカチオン交換繊維材料の層が積層されており、少なくともその一層がアニオン交換繊維材料又はカチオン交換機能を有する繊維材料とその他のイオン交換体との複合によって構成され

たもの。

【0049】

なお、脱塩室において被処理水の流通方向に交差して繊維状イオン交換体を積層配置すると、脱塩効率が極めて高くなる一方で、脱塩室入口付近のイオン交換体にかかるイオン負荷が高くなる。イオン交換体中のイオンの移動のし易さは、アニオンに関しては $\text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \dots$ 、カチオンに関しては $\text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \dots$ となっており、イオン交換体に塩が付着すると、急激にイオン交換体中でのイオンの移動速度が遅くなり、塩が吸着した部分の電気抵抗が大きくなる。従って、イオン負荷の高い脱塩室入口付近のイオン交換体が塩イオンを吸着して塩型になると、 H^+ 及び OH^- が流れにくくなる。このため、被処理水の流通方向に交差する方向での断面（横断面）において、イオン交換体を通る電流（イオン流束）の密度分布が生じ、電流密度の低い入口付近のイオン交換体が再生されにくくなる。このため、本発明に係る脱塩室の構成を有し、且つ複数の脱塩室を有する電気式脱塩装置においては、濃縮室を挟んで隣接する脱塩室への原水の通水方向を互い違いにすることが望ましい。

【0050】

例えば、図4を参照して説明すると、図4に示す電気式脱塩装置においては、脱塩室Aにおいては下部の被処理水入口側がイオン負荷が高く、塩型化が進む。一方、脱塩室Bにおいては、上部の被処理水入口側がイオン負荷が高く、塩型化が進む。このように、濃縮室を挟んで隣接する脱塩室に対しての原水の通水方向を互い違いにすると、二つのセルを合わせて考えれば、塩型化が進んで電気抵抗が高くなった断面部分と、電気抵抗が小さい断面部分が、両電極の間を直列につながるため、電極間断面での電流密度分布が均一になり、極端に再生されにくい断面部分が少なくなる。

【0051】

また、電気式脱塩装置の脱塩室内のカチオン交換体とアニオン交換体との接触部においては、カチオン交換基とアニオン交換基との結合が起こり、運転時間の経過と共に、アニオン交換体とカチオン交換体とがより強固に結合するようになる。本発明に係る電気式脱塩装置のように、脱塩室内でイオン交換体を被処理水

の流通方向に交差して配置する、即ち脱塩室を画定するイオン交換膜に交差してイオン交換体を配置するような形態の場合、被処理水がイオン交換膜と、充填されているイオン交換体との間を優先して流れることを防ぐために、イオン交換膜とイオン交換体との接触部をより強固に密着させる必要がある。そこで、本発明に係る電気式脱塩装置においては、運転初期においては低流速（例えば $SV < 100 h^{-1}$ ）で通電運転を行って、脱塩室のカチオン交換膜とアニオン交換体、及びアニオン交換膜とカチオン交換体との結合を通電運転によって形成した後に、流速を上昇させて通常の運転を行うことが望ましい。更に、長期間に亘って脱塩室のイオン交換膜とイオン交換体との間の結合を保持するために、各濃縮室の圧力と各脱塩室の圧力とを同じ程度に保ち、イオン交換膜とイオン交換体とが剥離しないようにすることが更に望ましい。

【0052】

本発明に係る電気式脱塩装置において使用することのできるイオン交換繊維材料としては、高分子繊維基材にイオン交換基をグラフト重合法によって導入したものが好ましく用いられる。高分子繊維よりなるグラフト化基材は、ポリオレフィン系高分子、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどの一種の単繊維であってもよく、また、軸芯と鞘部とが異なる高分子によって構成される複合繊維であってもよい。用いることのできる複合繊維の例としては、ポリオレフィン系高分子、例えばポリエチレンを鞘成分とし、鞘成分として用いたもの以外の高分子、例えばポリプロピレンを芯成分とした芯鞘構造の複合繊維が挙げられる。かかる複合繊維材料に、イオン交換基を、放射線グラフト重合法を利用して導入したものが、イオン交換能力に優れ、厚みが均一に製造できるので、本発明において用いられるイオン交換繊維材料として好ましい。イオン交換繊維材料の形態としては、織布、不織布などを挙げることができる。

【0053】

また、本発明に係る電気式脱塩装置において使用することのできるイオン伝導スパーサーとしては、ポリオレフィン系高分子製樹脂、例えば、従来電気透析槽において使用されていたポリエチレン製の斜交網（ネット）を基材として、これに、放射線グラフト法を用いてイオン交換機能を付与したものが、イオン伝導性

に優れ、被処理水の分散性に優れているので、好ましい。

【0054】

本発明に係る電気式脱塩装置において使用するイオン交換繊維材料やイオン伝導スペーサーなどは、放射線グラフト重合法を利用して製造することが好ましい。放射線グラフト重合法とは、高分子基材に放射線を照射してラジカルを形成させ、これにモノマーを反応させることによってモノマーを基材中に導入するという技法である。

【0055】

放射線グラフト重合法に用いることができる放射線としては、 α 線、 β 線、ガンマ線、電子線、紫外線等を挙げることができるが、本発明においてはガンマ線や電子線を好ましく用いる。放射線グラフト重合法には、グラフト基材に予め放射線を照射した後、グラフトモノマーと接触させて反応させる前照射グラフト重合法と、基材とモノマーの共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、本発明においては、いずれの方法も用いることができる。また、モノマーと基材との接触方法により、モノマー溶液に基材を浸漬させたまま重合を行う液相グラフト重合法、モノマーの蒸気中に基材を接触させて重合を行う気相グラフト重合法、基材をモノマー溶液に浸漬した後モノマー溶液から取り出して気相中で反応を行わせる含浸気相グラフト重合法などを挙げることができるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。

【0056】

不織布などの繊維基材やスペーサー基材に導入するイオン交換基としては、特に限定されることなく種々のカチオン交換基又はアニオン交換基を用いることができる。例えば、カチオン交換基としては、スルホン基などの強酸性カチオン交換基、リン酸基などの中酸性カチオン交換基、カルボキシル基などの弱酸性カチオン交換基、アニオン交換基としては、第1級～第3級アミノ基などの弱塩基性アニオン交換基、第4アンモニウム基などの強塩基性アニオン交換基を用いることができ、或いは、上記カチオン交換基及びアニオン交換基の両方を併有するイオン交換体を用いることもできる。

【0057】

これらの各種イオン交換基は、これらのイオン交換基を有するモノマーを用いてグラフト重合、好ましくは放射線グラフト重合を行うか、又はこれらのイオン交換基に転換可能な基を有する重合性モノマーを用いてグラフト重合を行った後に当該基をイオン交換基に転換することによって、繊維基材又はスパーサー基材に導入することができる。この目的で用いることのできるイオン交換基を有するモノマーとしては、アクリル酸 (AAc)、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム (SSS)、メタリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (VBTA C)、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどを挙げるることができる。例えば、スチレンスルホン酸ナトリウムをモノマーとして用いて放射線グラフト重合を行うことにより、基材に直接、強酸性カチオン交換基であるスルホン基を導入することができ、また、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドをモノマーとして用いて放射線グラフト重合を行うことにより、基材に直接、強塩基性アニオン交換基である第4級アンモニウム基を導入することができる。また、イオン交換基に転換可能な基を有するモノマーとしては、アクリロニトリル、アクロレイン、ビニルピリジン、スチレン、クロロメチルスチレン、メタクリル酸グリシジル (GMA) などが挙げられる。例えば、メタクリル酸グリシジルを放射線グラフト重合によって基材に導入し、次に亜硫酸ナトリウムなどのスルホン化剤を反応させることによって強酸性カチオン交換基であるスルホン基を基材に導入したり、又はクロロメチルスチレンをグラフト重合した後に、基材をトリメチルアミン水溶液に浸漬して4級アンモニウム化を行うことによって、強塩基性アニオン交換基である第4級アンモニウム基を基材に導入することができる。

【0058】

なお、図2及び図3においては、シート状のイオン交換繊維材料を脱塩室内に被処理水の流通方向に交差する方向、即ち横置きに積層することによって本発明に係る電気式脱塩装置を構成する例を示しているが、その他にも下記に示すようなイオン交換繊維材料の充填方法によって本発明に係る電気式脱塩装置を構成することができる。

【0059】

まず、図5に示すように、長尺シート状のアニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料を重ね合わせ、これを脱塩室の寸法に合わせて折り畳んで、両断面が脱塩室を画定するカチオン交換膜及びアニオン交換膜にそれぞれ接するように脱塩室内に充填することによって、本発明に係る電気式脱塩装置を構成することができる。また、図6に示すように、長尺シート状のアニオン交換繊維材料及びカチオン交換繊維材料を重ね合わせてロール状に巻回し、このロールを、両断面が脱塩室を画定するカチオン交換膜及びアニオン交換膜にそれぞれ接するように脱塩室内に複数個充填することによっても、本発明に係る電気式脱塩装置を構成することができる。このような図5及び図6に示すような形態のものも、アニオン交換繊維材料の層及びカチオン交換繊維材料の層が被処理水の流通方向に交差して積層配置されており、したがって、本発明の電気式脱塩装置の範囲に含まれる。なお、これらの形態においても、図3に示すように、脱塩室を画定するアニオン交換膜の表面に沿ってアニオン交換繊維材料を配置し、及び／又は、カチオン交換膜の表面に沿ってカチオン交換繊維材料を配置して、脱塩室内に充填されるイオン交換体と、脱塩室を画定するイオン交換膜との接触をより強固にすることができる。

【0060】

本発明に係る電気式脱塩装置を構成するのに用いられるイオン交換膜としては、陽イオン交換膜としては例えば、NEOSEPTA CMX（トクヤマ）などを、陰イオン交換膜としては例えばNEOSEPTA AMX（トクヤマ）などを使用することができる。

【0061】

以上のような構成のために、本発明に係る電気式脱塩装置によれば、次のような効果が得られ、電気式脱塩装置の脱塩効率を大幅に向上させ、電気式脱塩装置を小型化することができる。

被処理水をカチオン交換体とアニオン交換体に完全に交互に多数段接触させることが可能となる。

【0062】

1. イオン交換機能を持った繊維材料層は、繊維で構成され繊維径が小さいた

め、イオンの固相移動拡散距離が短く、また表面積が広く、除去対象イオンと官能基の接触頻度が高いためイオン交換反応が平衡状態に達するまでの時間が短く、さらに中和反応が完結しやすい。

【0063】

2. カチオン交換機能を有する繊維材料層およびアニオン交換機能を有する繊維材料層は、それぞれカチオン交換膜およびアニオン交換膜に密着しており、脱塩室を横切るように同種のイオン交換体が連続して電極方向に充填されているため、イオン交換により固相に吸着した除去対象イオンおよび水解で発生した H^+ イオン及び OH^- イオンは容易に固相中を移動し、水相中に脱離することなく濃縮室に運ばれる。

【0064】

3. カチオン交換体とアニオン交換体の接触部として、カチオン交換膜とアニオン交換繊維材料層との接触部、アニオン交換膜とカチオン交換繊維材料層との接触部、及びカチオン交換繊維材料層とアニオン交換繊維材料層との接触部が設けられる。また、イオン交換繊維材料を多層交互に充填する場合には、大半の水解はカチオン交換繊維材料層とアニオン交換繊維材料層との接触部で起こると考えられる。したがって、被処理水は水解の発生場に多く流通し、水解場においてTOC成分および弱電解質のイオン化が促進され、TOC成分および弱電解質成分の除去率が向上する。

【0065】

以上の原理により、本発明に係る電気式脱塩装置によれば、例えば、RO処理水相当の水を被処理水として 10Lh^{-1} で供給した場合、SV（空間速度：被処理水供給速度／総脱塩室体積）＝ 200h^{-1} 、運転電流0.4Aで、比抵抗値 $18.0\text{M}\Omega\text{cm}$ 程度、TOC濃度 10ppb 以下、シリカ濃度 30ppb 以下の処理水を安定して得ることができる。

【0066】

なお、上記の説明は、脱塩室内にイオン交換繊維材料を被処理水の流通方向に交差して積層配置する態様について説明したが、イオン交換繊維材料と比較して、同等程度の利用可能なイオン交換基量を有し、同等程度の通水性を有する、イ

オン交換性が付与された通水性の多孔質材料であれば、イオン交換繊維材料に代えて若しくはこれと組み合わせて脱塩室内に配置することができ、かかる形態によっても本発明の効果を奏することができる。即ち、本発明の他の形態は、陰極と陽極の間に、複数のイオン交換膜で仕切られた脱塩室及び濃縮室を有する電気式脱塩装置であって、脱塩室内に、イオン交換機能が付与された通水性多孔性材料層が、被処理水の流通方向に交差して積層配置されていることを特徴とする電気式脱塩装置に関する。

【0067】

本発明のかかる態様において用いることのできる通水性多孔性材料としては、例えば、連通空孔を有する多孔性基材などを挙げることができる。「連通空孔を有する多孔性基材」とは、基材の一面側から反対側の他面側まで内部を貫通して連続してつながった空孔を有する構造体全般を意味し、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどオレフィン性合成樹脂からなる連続気泡発泡体、海綿など天然の連続気泡発泡体、縦方向及び横方向に繊維を織ってなる平面織りにさらに厚み方向にも繊維が織られてなる三次元織布などを含む。これらのうち、ポリエチレン系多孔体、ポリプロピレン系多孔体などのポリオレフィン系連続気泡発泡体を好ましく用いることができ、三次元織布としては、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維などが三次元に織られてなるポリオレフィン系三次元織布を好ましく用いることができる。これらの材料にイオン交換基を導入したものを、脱塩室内に、流通方向に交差する方向に積層して配置することができる。

【0068】

この目的で用いることのできる連通空孔を有する多孔性基材としては、空隙率：93～96%、平均孔径：0.6～2.6mm、比表面積：21000～38000m²/m³、特に約30000m²/m³を有することが好ましい。また、イオン交換基を導入する基材として機能することが必要であり、ポリオレフィン系高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレン及びこれらの複合体からなることが好ましい。具体的には、空隙率：93～96%、平均孔径：0.6～2.6mm、比表面積：約30000m²/m³のポリエチレン系多孔体（積水化学工業（株）製）を特に好ましく用いることができる。本発明においては、このような連通空孔を有す

る多孔性基材にイオン交換基を導入してなるイオン交換体を用い、これを被処理水の流通方向に交差して積層配置することにより、被処理水の流通を阻害せずにイオン交換体中を通過させ、被処理液の流入圧力を高く保持する必要なく、被処理液をイオン交換体と十分に接触させることができる。

【0069】

上記のような通水性多孔質材料へのイオン交換基の導入は、上記に説明した放射線グラフト重合法を用いることによって行うことができる。イオン交換基の導入は、アニオン交換体の場合には中性塩分解容量が2.8～3.3 meq/g、カチオン交換体の場合には中性塩分解容量が2.7～3.0 meq/gとなるように行うことが好ましい。イオン交換体の中性塩分解容量が上述の範囲にあれば、被処理水中のイオンと接触可能なイオン交換基が多く、良好なイオン交換機能を奏することができる。

【0070】

【実施例】

以下、具体的な実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。以下の記載は、本発明の一具体例を示すものであり、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

【0071】

製造例1：カチオン交換不織布の製造

基材として、繊維径17 μm のポリエチレン（鞘）／ポリプロピレン（芯）の複合繊維からなる目付55 g/m²、厚さ0.35 mmの熱融着不織布を用いた。不織布基材に、窒素雰囲気下で電子線（150 kGy）を照射した。照射済みの不織布基材を、メタクリル酸グリシジルの10%メタノール溶液中に浸漬し、45℃で4時間反応させた。反応後の不織布基材を60℃のジメチルホルムアミド溶液に5時間浸漬して、基材に結合していないモノマー重合体（ホモポリマー）を除去して、メタクリル酸グリシジルによってグラフト重合された不織布材料（グラフト率131%）を得た。このグラフト不織布を、亜硫酸ナトリウム：イソプロピルアルコール：水＝1：1：8（重量比）の溶液に浸漬し、80℃で10時間反応させて、スルホン酸基を導入した後、塩酸（5重量%）で再生処理をして、強

酸性カチオン交換不織布（中性塩分解容量 471 meq/m^2 ）を得た。これを「カチオン交換不織布」とした。

【0072】

製造例 2：アニオン交換不織布の製造

製造例 1 と同じ不織布基材に、窒素雰囲気下で電子線（ 150 kGy ）を照射した。クロロメチルスチレン（セイミケミカル製、商品名 CMS-AM）を活性アルミナ充填層に通液して重合禁止剤を取り除き、窒素曝気を行った。脱酸素処理後のクロロメチルスチレン溶液中に、電子線照射済みの不織布基材を浸漬して、 50°C で 6 時間反応させた。その後、クロロメチルスチレン溶液から不織布を取り出し、トルエン中に 3 時間浸漬してホモポリマーを除去して、クロロメチルスチレンによってグラフト重合された不織布材料（グラフト率 161% ）を得た。このグラフト不織布を、トリメチルアミン溶液（ 10 重量%）中で 4 級アンモニウム化させた後、水酸化ナトリウム水溶液（ 5 重量%）で再生処理をして、4 級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換不織布（中性塩分解容量 350 meq/m^2 ）を得た。これを「アニオン交換不織布」とした。

【0073】

製造例 3：カチオン伝導スパーサの製造

イオン伝導スパーサの基材として、厚さ 1.2 mm 、ピッチ 3 mm のポリエチレン製斜交網を用い、グラフトモノマーとしてスチレンスルホン酸ナトリウムと補助モノマーとしてアクリル酸を用いた。

【0074】

ドライアイスで冷却しながら、ポリエチレン製斜交網に窒素雰囲気中で γ 線（ 150 kGy ）を照射した。この照射済み斜交網をスルホン酸ナトリウムとアクリル酸の混合モノマー溶液中に浸漬し、 75°C で 3 時間反応させて、スルホン酸基及びカルボキシル基を有するグラフト斜交網材料（カチオン伝導スパーサ）を得た（グラフト率 153% ）。中性塩分解容量は 189 meq/m^2 、総交換容量は 834 meq/m^2 であった。これを「カチオン伝導スパーサ」とした。

【0075】

製造例 4：アニオン伝導スパーサの製造

ドライアイスで冷却しながら、製造例 3 と同じポリエチレン製斜交網に窒素雰囲気下で γ 線 (150 kGy) を照射した。この照射済み斜交網を VBTAC (ビニルベンジルトリメチルアンモニウム) 及び DMAA (ジメチルアクリルアミド) の混合モノマー中に浸漬し、 50°C で 3 時間反応させて、VBTAC 及び DMAA のグラフト斜交網を得た。グラフト率を算出したところ 156% であった。得られたグラフト斜交網の中性塩分解容量を算出したところ 198 meq/m^2 であった。これを「アニオン伝導スパーサ」とした。

【0076】

実施例 1

図 7 の構成の電気式脱塩装置を組み立てた。陰極および陽極の間に、カチオン交換膜 C (トクヤマ製: NEOSEPTA CMB) とアニオン交換膜 A (トクヤマ製: NEOSEPTA AHA) とを図 7 に示すように配列することにより、陽極側から陽極室、濃縮室、脱塩室、濃縮室、陰極室の順で配列されている電気式脱塩装置を構成した。脱塩室の厚さは 20 mm 、電極の大きさは縦 50 mm × 横 50 mm であり、濃縮室および電極室の厚さは 3 mm とした。脱塩室には製造例 1 により製造し、塩酸により再生したカチオン交換不織布、及び製造例 2 により製造し、アルカリにより再生したアニオン交換不織布を、図 7 に示すように被処理水の流通方向に対して交差する方向 (即ち横置き) に、それぞれ 25 枚交互に積層充填した。両濃縮室においては、アニオン交換膜上に製造例 4 で製造したアニオン伝導スパーサを 2 枚、アニオン交換膜に平行に配置し、カチオン交換膜面上に製造例 3 で製造したカチオン伝導スパーサを 2 枚、カチオン交換膜に平行に配置した。また、陽極室には製造例 3 で製造したカチオン伝導スパーサを、カチオン交換膜に平行に 4 枚配置し、陰極室には製造例 4 で製造したアニオン伝導スパーサを、アニオン交換膜に平行に 4 枚配置した。

【0077】

両電極間に 0.4 A の直流電流を印加して、 $0.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の RO 処理水 (逆浸透膜処理水: シリカ濃度 $0.1 \sim 0.3 \text{ ppm}$ 、水温 $14^\circ\text{C} \sim 26^\circ\text{C}$ 、TOC 濃度 120 ppb) を、流量 10 Lh^{-1} ($\text{SV} = 200 \text{ h}^{-1}$) で脱塩室に通水し、濃縮室および電極室については、 $0.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の RO 処理水を陰極側極室から陰極側濃縮

室へ直列に、陽極側極室から陽極側濃縮室へ直列に、それぞれ 2.5 Lh^{-1} で通水した。その結果、運転 1 分後に脱塩室として $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の水が脱塩室より得られ、1000 時間運転後も $18.0 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 以上の水が安定して得られた。図 8 に、1200 時間運転までの処理水の比抵抗の経時変化をグラフで示す。また、処理水の TOC の濃度も 25 時間後に 7.2 ppb となり、 5.3 ppb で平衡値に達した。脱塩室の圧力損失は、1000 時間運転後において 0.5 kgf/cm^2 となった。

【0078】

比較例 1

脱塩室／濃縮室にイオン交換繊維材料及びイオン伝導スペーサーを被処理水の流通方向に平行に充填した従来の電気式脱塩装置による通水試験を行った。図 9 に示すように、電極間にアニオン交換膜 (A) 及びカチオン交換膜 (C) を交互に配列することにより、脱塩室を 3 室とする従来公知のタイプの電気式脱塩装置を組み立てた。各脱塩室セル及び各極室の厚さ 2.5 mm であり、各濃縮室の厚さ 1.5 mm 、電極の大きさは縦 240 mm × 横 50 mm とした。イオン交換膜は実施例 1 と同様の物を用いた。各脱塩室においては、アニオン交換膜面に製造例 2 で製造したアニオン交換不織布を、カチオン交換膜面に製造例 1 で製造したカチオン交換不織布を 1 枚ずつ配置し、両不織布間には製造例 4 で製造したアニオン伝導スペーサーを 2 枚充填した。各濃縮室においては、アニオン交換膜面に製造例 4 で製造したアニオン伝導スペーサーを、カチオン交換膜面に製造例 3 で製造したカチオン伝導スペーサーを、それぞれ 1 枚ずつ充填した。また、陽極室においては、製造例 3 で製造したカチオン伝導スペーサーを 4 枚配置し、陰極室においては、製造例 4 で製造したアニオン伝導スペーサーを 4 枚配置した。

【0079】

両電極間に 0.13 A の直流電流を印加して、 $0.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の RO 処理水 (逆浸透膜処理水: シリカ濃度 $0.1 \sim 0.3 \text{ ppm}$ 、水温 $14^\circ\text{C} \sim 26^\circ\text{C}$ 、TOC 濃度 120 ppb) を、流量 5 Lh^{-1} ($\text{SV} = 55.6 \text{ h}^{-1}$) で、脱塩室 D1, D2, D3 に直列に通水し、濃縮室および電極室については、 $0.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の RO 処理水を、陰極側極室 (K2) から濃縮室 C2, C1 を経由して陽極側極室 (K1) へ

、直列に 2.5 Lh^{-1} で通水した。その結果、100 時間後に脱塩水として $17.9 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の水が得られ、1000 時間運転後も $17.6 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の水が得られた。また処理水の TOC の濃度は 200 時間後に 10 ppb となり、 9.2 ppb でほぼ平衡値に達した。1000 時間運転後、脱塩室圧力損失は 3 室当たり 0.5 kgf/cm^2 となった。

【0080】

同じ装置で、脱塩室への流量を 20 Lh^{-1} ($SV = 222 \text{ h}^{-1}$)、濃縮室への流量を 10 Lh^{-1} に上げて同様の実験を行ったところ、水質は運転時間の経過と共に上昇するものの 1000 時間運転後においても $1.3 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の水質が得られるに留まった。1000 時間運転後においては、脱塩室の圧力損失は 3 室当たりで 2.3 kgf/cm^2 となった。

【0081】

比較例 2

脱塩室／濃縮室にイオン交換樹脂ビーズを充填した従来の電気式脱塩装置による通水試験を行った。図 10 に示すように、脱塩室を 9 室とする従来公知のタイプの電気式脱塩装置を組み立てた。脱塩室セルの厚さ 3 mm であり、濃縮室および電極室の厚さは 3 mm 、電極の大きさは縦 220 mm × 横 35 mm とした。イオン交換膜は実施例 1 と同様のものを用い、各脱塩室、各濃縮室及び両極室に、カチオン樹脂ビーズ（ダウケミカル製 Dowex MONOSPHERE 650C）およびアニオン交換樹脂（ダウケミカル製 Dowex MONOSPHERE 550A）を混床充填した。両電極間に 0.1 A の直流電流を印加して、 $0.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の RO 処理水（逆浸透膜処理水：シリカ濃度 $0.1 \sim 0.3 \text{ ppm}$ 、水温 $14^\circ\text{C} \sim 26^\circ\text{C}$ 、TOC 濃度 120 ppb ）を、流量 12 Lh^{-1} ($SV = 57.7 \text{ h}^{-1}$) で、図 10 に示すように脱塩室に通水し、濃縮室および電極室については、 $0.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の RO 処理水を、陰極側極室（K2）から図 10 に示すように各濃縮室を経由して陽極側極室（K1）へ 6 Lh^{-1} で通水した。その結果、水質は 1000 時間運転後において $4.3 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の水質が得られ、処理水の TOC の濃度は 1000 時間後において 20 ppb であった。1000 時間運転後、脱塩室の圧力損失は 0.8 kgf/cm^2 となった。

【0082】

同じ装置で、脱塩室への流量を 36 Lh^{-1} ($SV = 173 \text{ h}^{-1}$)、濃縮室への流量を 18 Lh^{-1} に上げて同様の実験を行ったところ、水質は運転時間の経過と共に上昇するものの 1000 時間運転後においても $0.5 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の水質が得られるに留まった。処理水の TOC の濃度は 1000 時間後において 15 ppb であり、脱塩室圧力損失は 2.5 kgf/cm^2 であった。

【0083】

以上の実施例及び比較例から明らかなように、本発明の電気式脱塩装置によれば、従来の電気式脱塩装置と比べて遙かに高い原水流量で良好な処理水質を得ることができた。また、装置が小型化されたために、脱塩室の圧力損失も問題にはならなかった。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば、新規の脱塩室構造をとることで、従来の電気式脱塩装置に比べはるかに小型の装置によって、高純度（高比抵抗および低 TOC ）の純水を安定して得ることができる。また、装置を小型化することができるので、繊維材料のみを脱塩室に充填することによる圧力損失の問題もさほど大きくはならない。

【図面の簡単な説明】

【図1】

電気式脱塩装置の原理を示す概念図である。

【図2】

本発明の一態様に係る電気式脱塩装置の構成を示す概念図である。

【図3】

本発明の他の態様に係る電気式脱塩装置の構成を示す概念図である。

【図4】

本発明の電気式脱塩装置の運転方法の他の例を示す概念図である。

【図5】

本発明の他の態様に係る電気式脱塩装置の脱塩室の構成を示す概念図である。

【図6】

本発明の他の態様に係る電気式脱塩装置の脱塩室の構成を示す概念図である。

【図 7】

実施例 1 で用いた本発明の電気式脱塩装置の構成を示す概念図である。

【図 8】

実施例 1 の通水実験結果を示すグラフである。

【図 9】

比較例 1 で用いた従来技術の電気式脱塩装置の構成を示す概念図である。

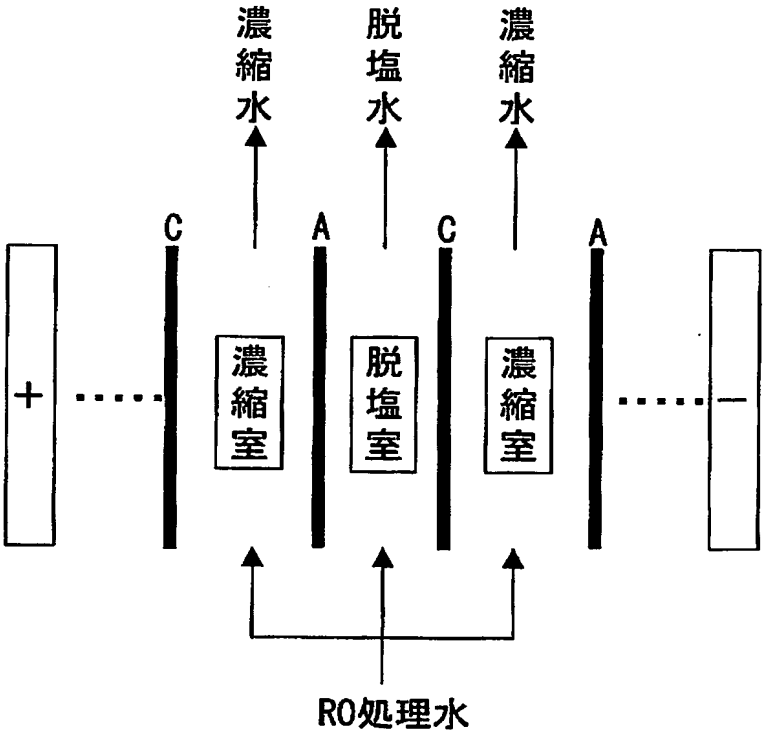
【図 10】

比較例 2 で用いた従来技術の電気式脱塩装置の構成を示す概念図である。

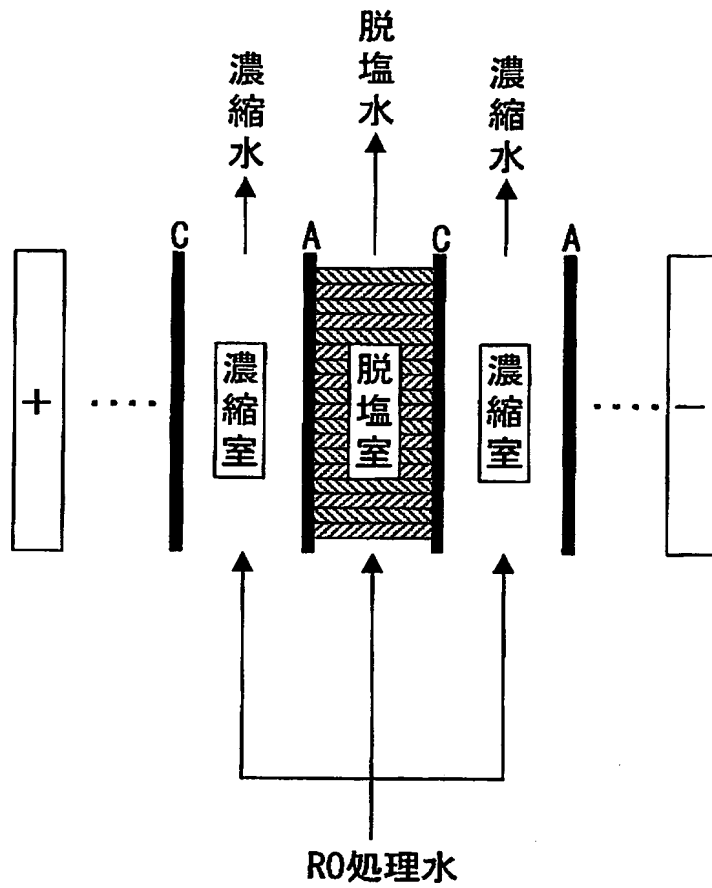
【書類名】



図面

【図 1】

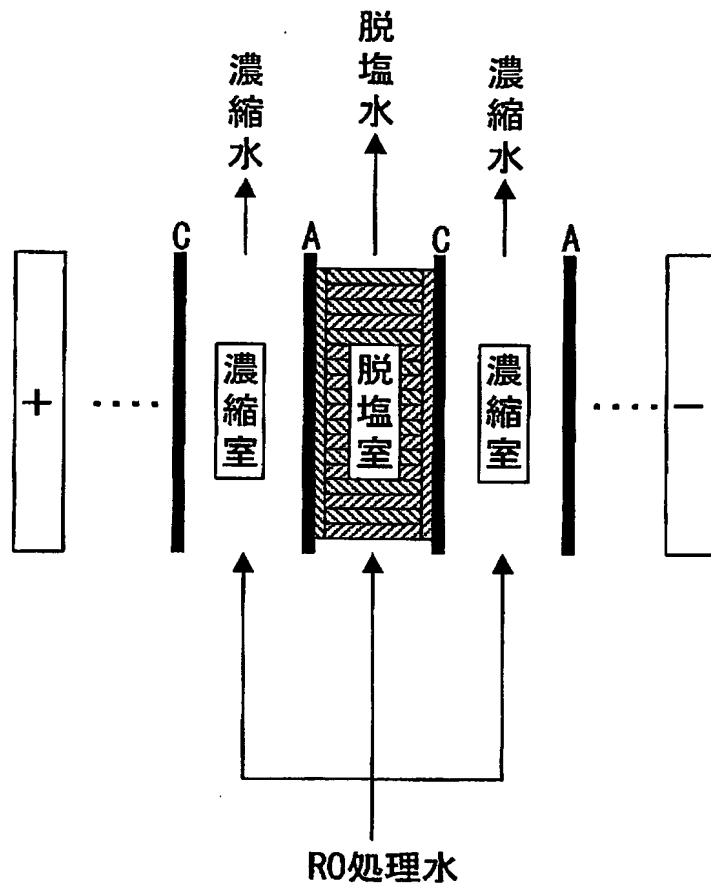


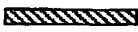

【図 2】



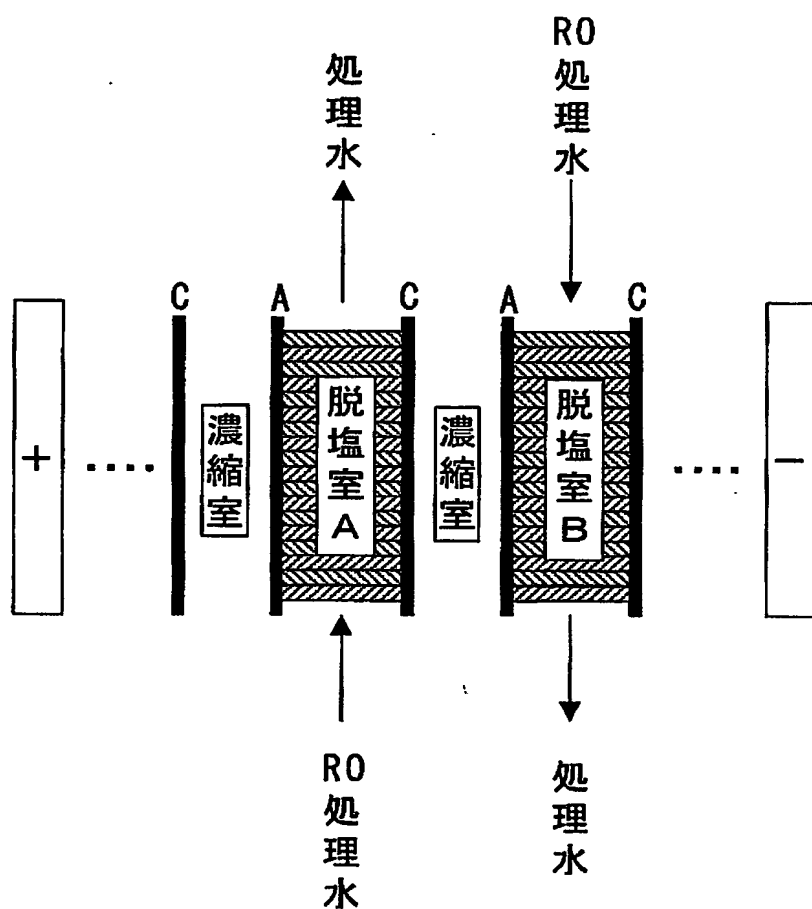
-  アニオン交換機能を持った繊維材料層
-  カチオン交換機能を持った繊維材料層



【図3】



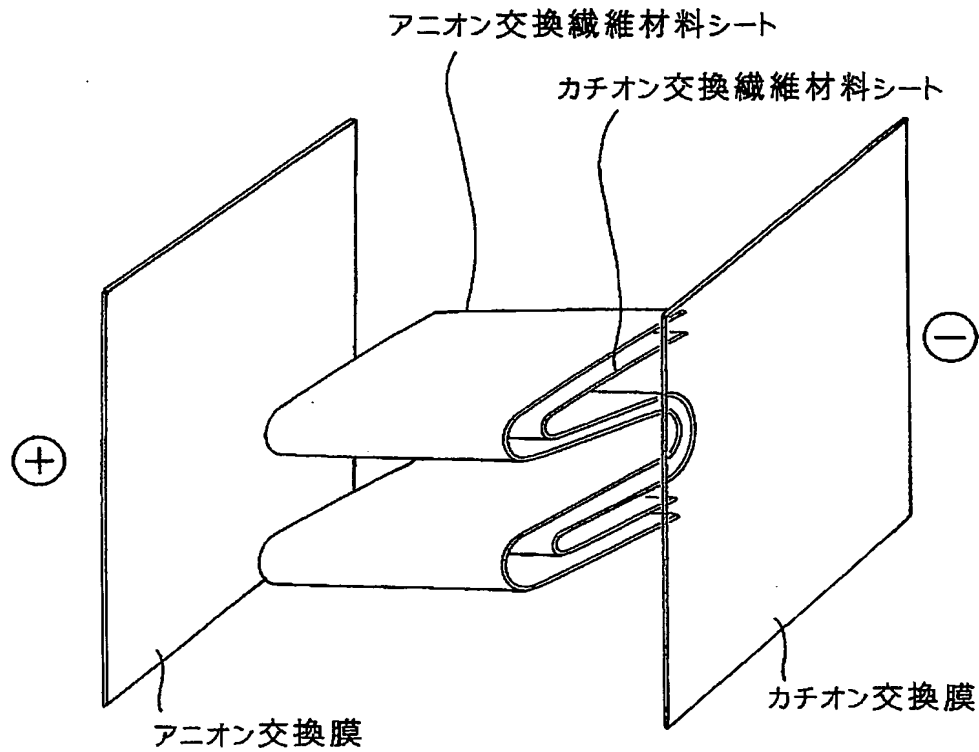
-  アニオン交換機能を持った繊維材料層
-  カチオン交換機能を持った繊維材料層

【図 4】

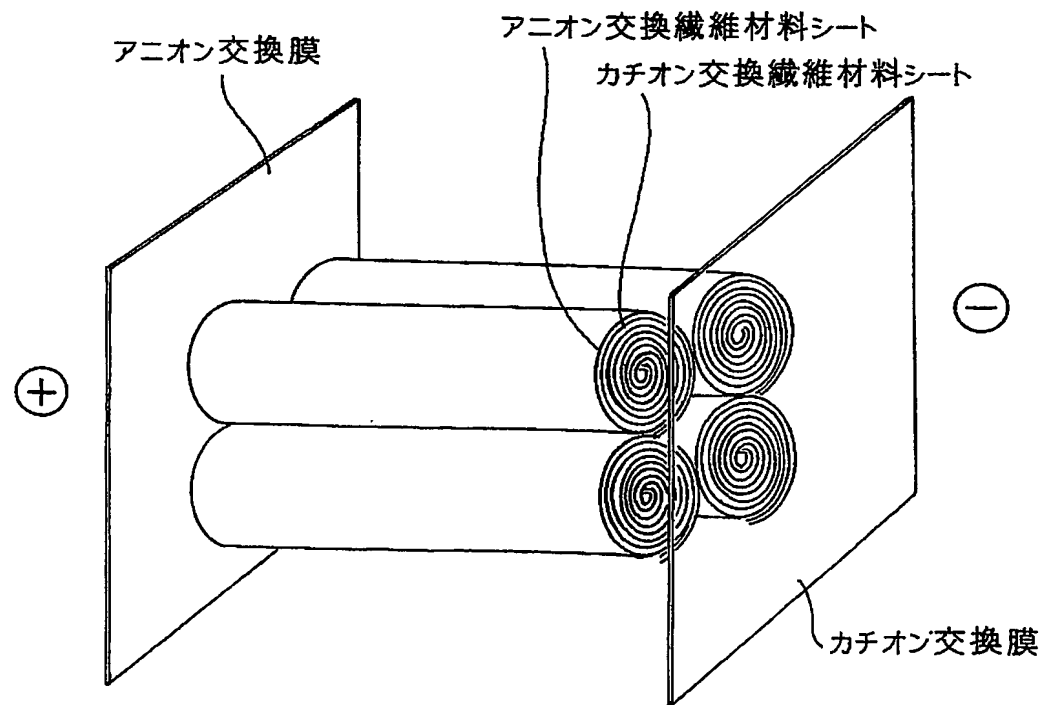


-  アニオン交換機能を持った繊維材料層
-  カチオン交換機能を持った繊維材料層

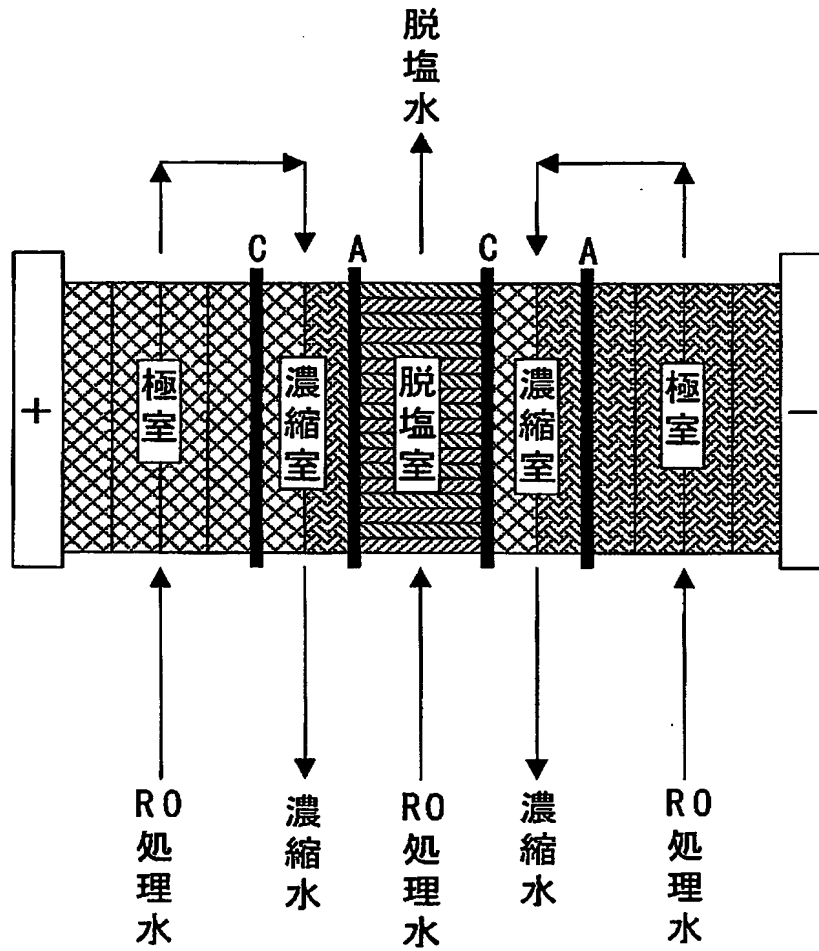
【図 5】







【図 6】



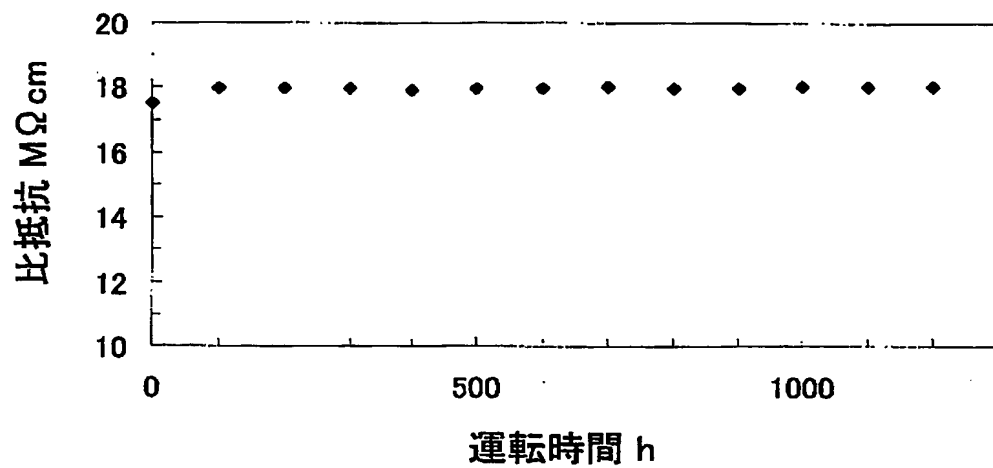
【図 7】



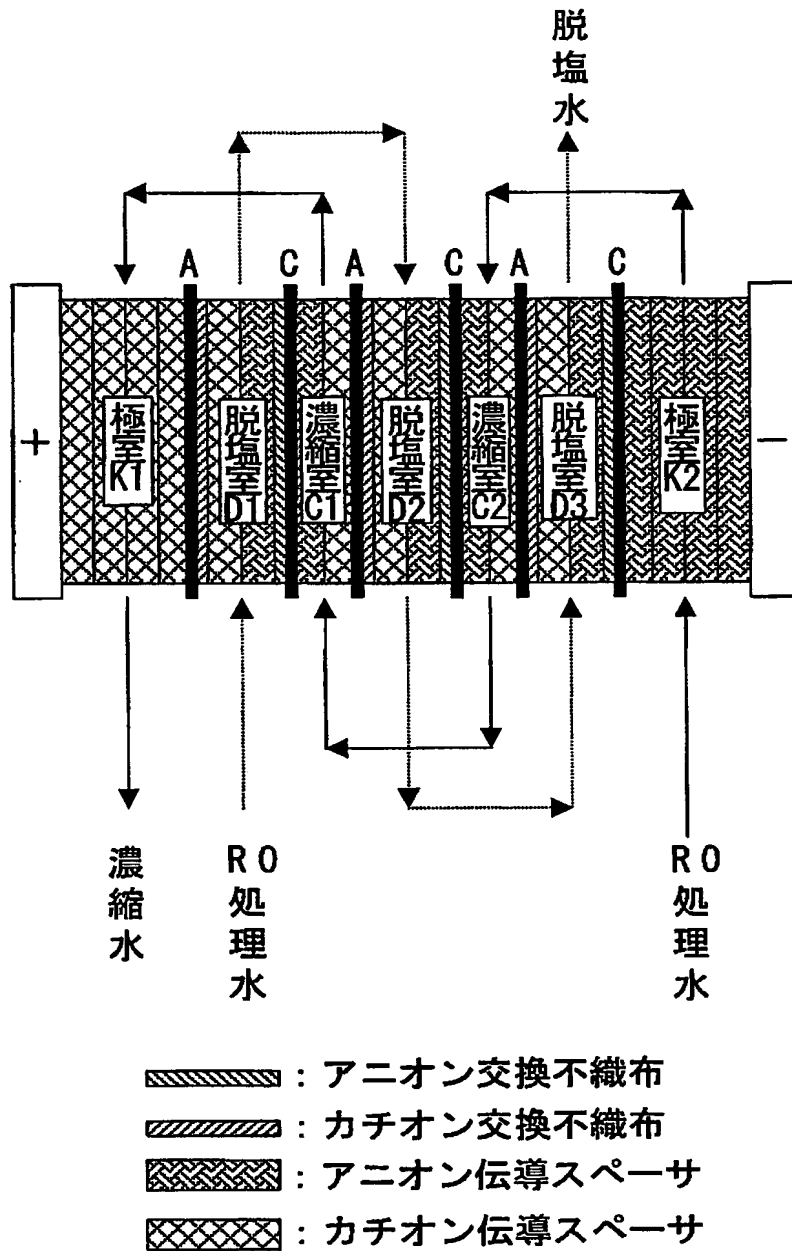
-  : アニオン交換不織布
-  : カチオン交換不織布
-  : アニオン伝導スペーサ
-  : カチオン伝導スペーサ

【図 8】

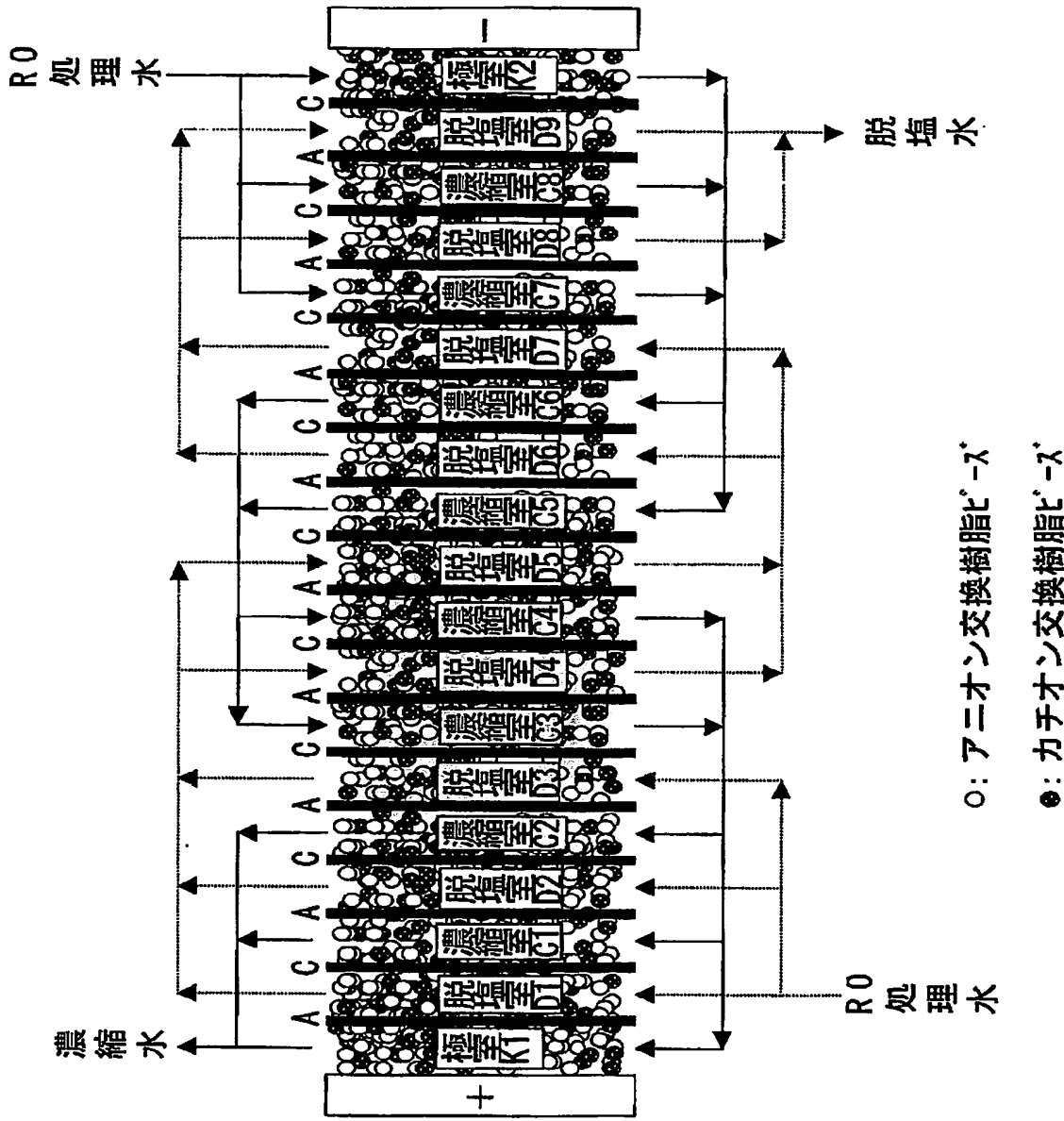
図5: 実施例の実験結果



【図 9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 脱塩効率に優れた新しい構成の電気式脱塩装置を提供する。

【解決手段】 本発明の一態様は、陰極と陽極の間に、複数のイオン交換膜で仕切られた脱塩室及び濃縮室を有する電気式脱塩装置であって、脱塩室内に、アニオン交換繊維材料の層及びカチオン交換繊維材料の層の少なくとも一方が、被処理水の流通方向に交差して積層配置されていることを特徴とする電気式脱塩装置を提供する。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 2 - 3 8 1 2 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名

株式会社荏原製作所